

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年2月17日 (17.02.2005)

PCT

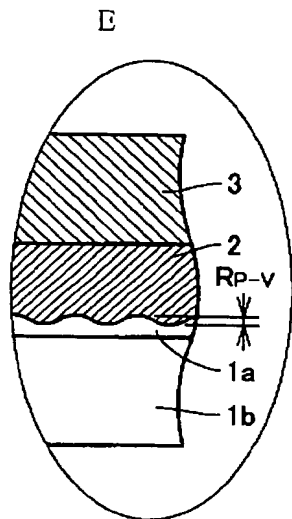
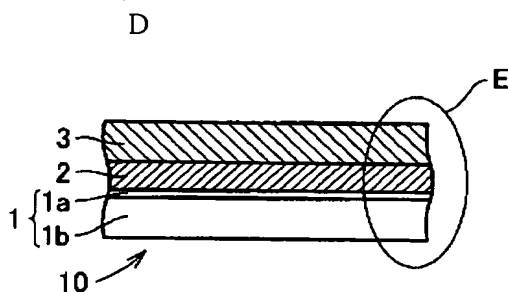
(10) 国際公開番号  
WO 2005/015575 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 12/06, 13/00 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009951 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤野 剛三 (FUJINO, Koso) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 大松 一也 (OHMATSU, Kazuya) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 小西 昌也 (KONISHI, Masaya) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 母倉 修司 (HAHAKURA, Shuji) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).  
(22) 国際出願日: 2004年7月13日 (13.07.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-287971 2003年8月6日 (06.08.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).  
(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SUPERCONDUCTING WIRE AND ITS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 超電導線材およびその製造方法



(57) Abstract: A superconducting wire (10) where a superconducting layer (3) is formed on a metal substrate which is an oriented metal substrate (1). The shift angle of the crystal axis from the orientation axis in the surface layer extending from the surface to the depth of 300 nm is 25° or less, and the surface is planarized to have a surface roughness  $R_{p-v}$  of 150 nm or less. A method for producing such a superconducting wire is also disclosed. The superconducting wire has high superconduction performance thanks to the planarization of the oriented metal substrate while maintaining the biaxial orientation in the surface layer of the substrate.

(57) 要約: 金属基板上に超電導層 (3) が形成されている超電導線材 (10) であって、金属基板は配向金属基板 (1) であり、その表面から 300 nm までの深さの表面層内における配向軸からの結晶軸のずれ角が 25° 以下で、その表面粗さ  $R_{p-v}$  が 150 nm 以下に平坦化されている超電導線材およびその製造方法。これにより、配向金属基板の表面層内における 2 軸配向性を保持しつつ、基板表面を平坦化することにより、超電導性能の高い超電導線材およびその製造方法を提供することができる。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 超電導線材およびその製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、超電導線材およびその製造方法に関し、より詳しくは、平坦化された配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層が順次形成された超電導線材およびその製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 高温超電導体の発見以来、ケーブル、限流器、マグネットなどの電力機器への応用を目指した高温超電導線材の開発が活発に行なわれている。ここで、優れた高温超電導線材を得るためには、配向性の高い超電導層を形成する必要がある。
- [0003] 超電導層の配向性を向上させるためには、2軸配向性を有する配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成する方法が提案されている（たとえば、非特許文献1〜4参照。）。
- [0004] ここでは、金属基板として基板を構成する金属原子が2軸配向した配向金属基板を用いて、前記配向金属基板の上に中間層をエピタキシャル成長させることにより配向金属基板と同じ2軸配向性を有する中間層を形成し、前記中間層の上にさらに超電導層をエピタキシャル成長させることにより中間層と同じ2軸配向性を有する超電導層を形成する。かかる製造方法により、超電導に適した2軸配向性を有する超電導層を有する高温超電導線材の製造が容易になる。
- [0005] 一方、基板表面の平坦さも、基板上に形成される超電導層、または中間層および超電導層の配向性に大きな影響を及ぼすため、超電導線材の製造には表面粗さの小さい平坦化された基板が用いられている（たとえば、特許文献1参照。）。
- [0006] しかし、基板として2軸配向性を有する配向金属基板上を用いても、平坦化処理の方法によっては、平坦化処理によって表面から300nmまでの表面層における2軸配向性が失われ、超電導に適した2軸配向性を有する超電導層、または2軸配向性を有する中間層および超電導層を形成することができないという問題があった。

特許文献1:特許第2803123号公報

非特許文献1: J.H.Je、他7名、"Microstructure of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on cube textured Ni substrates", Physica C, (2003), 384, p.54-60

非特許文献2: B.W.Kang、他5名、"Comparative study of thickness dependence of critical current density of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> on (100)SrTiO<sub>3</sub> and on rolling-assisted biaxially textured substrates", J.Mater.Res., Jul. 2002, Vol.17, No.7, p.1750-1757

非特許文献3: D.Eyidi、他2名、"Growth of CeO<sub>2</sub> thin film deposited on biaxially textured nickel substrates", J.Mater.Res., Jan. 2003, Vol.18, No.1, p.14-26

非特許文献4: 藤野、他6名、「ISD法による高温超電導薄膜線材の開発」, SEIテクニカルレビュー, 1999年9月、第155号、p.131-135

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記問題点を解決するため、配向金属基板の表面層内における2軸配向性を保持しつつ、基板表面を平坦化することにより、超電導性能の高い超電導線材およびその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明のある局面に従う超電導線材は、金属基板上に超電導層が形成されている超電導線材であって、金属基板は配向金属基板であり、その表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が25°以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化されている。本超電導線材において、配向金属基板上に中間層を形成し、中間層上に超電導層を形成することができる。
- [0009] 本発明の別の局面に従う超電導線材の製造方法は、配向金属基板を、その表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が25°以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下となるように平坦化する工程と、平坦化された配向金属基板上に超電導層を形成する工程とを含む。
- [0010] 上記超電導線材の製造方法において、配向金属基板を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板上に超電導層を形成する工程前に、配向金属基板を還元雰囲気下または真空雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含むことができる。
- [0011] また、上記超電導線材の製造方法において、配向金属配向基板を平坦化する工

程を、鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも1つの方法を用いて行なうことができる。

- [0012] また、上記超電導線材の製造法において、配向金属基板上に中間層を形成する工程と、中間層上に超電導層を形成する工程を含むことができる。

#### 発明の効果

- [0013] 上記のように、本発明によれば、配向金属基板の表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成することにより、超電導性能の高い超電導線材が得られる。

#### 図面の簡単な説明

- [0014] [図1A]本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板を平坦化する工程を示す図である。

[図1B]図1AにおけるB部の拡大図である。

[図1C]本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板上に中間層を形成する工程を示す図である。

[図1D]本発明にかかる超電導線材の製造方法において、中間層上に超電導層を形成する工程を示す図である。

[図1E]図1DにおけるE部の拡大図である。

[図2]本発明において用いられる配向金属基板の一の平坦化方法を説明する図である。

[図3]本発明において用いられる配向金属基板の別の平坦化方法を説明する図である。

#### 符号の説明

- [0015] 1 配向金属基板、1a 表面層、1b 内部層、2 中間層、3 超電導層、10 超電導線材、11 平坦化处理、20 メカノケミカル研磨装置、21 押さえ具、23 回転軸、24 研磨シート台、25 研磨シート供給ロール、26 研磨シート巻取りロール、27 研磨シート、28 研磨スラリー供給装置、29 研磨スラリー、30 電解研磨装置、31 基板供給ロール、32 基板浸漬ロール、33 基板巻取りロール、34 電解槽、35

陰極、36 電解液。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明にかかる一の超電導線材は、図1Dおよび図1Eを参照して、配向金属基板1上に中間層2が形成され、中間層2上に超電導層3形成されている。ここで、配向金属基板1は、その表面から300nmまでの深さの表面層1a内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^\circ$ 以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化されている。表面層の2軸配向性が維持されたまま、表面が平坦化されている配向金属基板上に、中間層および超電導層を順次形成することにより、2軸配向性の高い中間層および超電導層が形成され、超電導性能の高い超電導線材が得られる。なお、配向軸とは、多結晶体において、多くの結晶粒の特定の結晶方向が、特定の軸方向に近似的に平行になっている場合に、その軸をいう。
- [0017] ここで、本発明に用いられる配向金属基板1とは、基板を構成する金属原子が2軸配向している金属基板をいい、完全な2軸配向基板のみならず、基板内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^\circ$ 以下の基板が含まれる。ここで、2軸配向の2つの配向軸とは、基板面に垂直な方向の結晶軸に近似的に平行な軸と基板面に平行な方向の一の結晶軸に近似的に平行な軸とをいい、基板内における結晶軸の配向軸からのずれ角とは、基板面に平行な方向にある一の結晶軸の基板面に平行な面内における配向軸からのずれ角であって、基板内におけるずれ角の平均値で示したものをいう。
- [0018] また、表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角とは、基板の表面層面に平行な方向にある一の結晶軸の表面層面に平行な面内における配向軸からのずれ角であって、表面層内におけるずれ角の平均値で示したものをいう。表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角は $25^\circ$ 以下である。表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^\circ$ を超えると、2軸配向性の高い中間層および超電導層の形成が阻害される。上記観点から、表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角は、 $12^\circ$ 以下がより好ましく、 $10^\circ$ 以下がさらに好ましい。また、配向金属基板の種類によっては、上記配向金属基板の上に、上記中間層を設けずに、直接超電導層を形成することもできる。

- [0019] すなわち、本発明に用いられる配向金属基板1は、上記のように、表面から300nmまでの深さの表面層1a内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化されている点に特徴がある。内部層(配向金属基板における表面層以外の層)1b内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^{\circ}$ 以下であっても、表面層1a内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^{\circ}$ を超える配向金属基板、または表面粗さ $R_{p-v}$ が150nmを超える配向金属基板を用いると、2軸配向性の高い中間層および超電導層を形成することができない。また、配向の方向は、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 010 \rangle$ 軸が基板の長さ方向に配向していることが好ましい。
- [0020] ここで、表面粗さ $R_{p-v}$ は、表面の最大凸部頂点から最大凹部頂点までの表面に対して垂直方向の距離をいう。表面粗さ $R_{p-v}$ は、150nm以下である。表面粗さ $R_{p-v}$ が150nmを超えると、2軸配向性の高い中間層および超電導層の形成が阻害される。また、表面の凸部頂点から凹部頂点までの表面に対して垂直方向の距離の平均値である表面粗さRaは50nm以下であることが、表面粗さ $R_{p-v}$ を150nm以下にする観点から好ましい。
- [0021] 配向金属基板としては、上記のような2軸配向を有する基板であれば特に制限はないが、Ni、Cr、Mn、Co、Fe、Pd、Cu、Ag、Auまたはこれらのうち2以上の金属からなる合金が好ましく用いられる。また、上記の金属または合金の単体だけでなく、上記の金属または合金を他の金属または合金と積層することもできる。たとえば、高強度材料であるステンレス鋼に配向Ni薄膜層を設けて配向金属基板とすることもできる。
- [0022] 本発明にかかる超電導線材の一の製造方法は、まず、図1Aおよび図1Bを参照して、配向金属基板1を、その表面から300nmまでの深さの表面層1a内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下となるように平坦化する。次に、図1Cを参照して、配向金属基板1上に中間層2を形成する。さらに、図1Dおよび図1Eを参照して、中間層2上に超電導層3を形成する。表面層の2軸配向性が維持されたまま、表面が平坦化されている配向金属基板1上に、中間層2および超電導層3を順次形成することにより、2軸配向性の高い中間層2および

超電導層3が形成され、超電導性能の高い超電導線材が得られる。また、配向金属基板の種類によっては、上記配向金属基板の上に、上記中間層を設けずに、直接超電導層を形成することもできる。

[0023] 図1Cにおいて、上記配向金属基板1上に形成される中間層2としては、パイロクロア型、螢石型、岩塩型またはペロブスカイト型の結晶構造をもつ、1種以上の金属元素を有する金属酸化物が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{CeO}_2$ などの希土類元素酸化物、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)、BZO( $\text{BaZrO}_3$ )、STO( $\text{SrTiO}_3$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ln-M-O}$ 系化合物(Lnは1種以上のランタノイド元素、MはSr、ZrおよびGaの中から選ばれる1種以上の元素、Oは酸素)などが挙げられる。かかる酸化物は、結晶定数、結晶配向の観点から配向金属基板および超電導層の差を緩和するとともに配向金属基板から超電導層への金属原子の流出を防止する役割を果たす。また、中間層として2層以上の中間層を形成することもできる。なお、金属原子の流出が少ない配向金属基板、たとえば配向Ag基板などにおいては、上記中間層を設けずに、配向Ag基板の上に直接超電導層を形成させることもできる。

[0024] 中間層となる酸化物薄膜の形成方法としては、本発明の目的に反さない限り特に制限はなく、スパッタ法、EBD(電子線ビーム蒸着; Electron Beam Deposition)法、PLD(パルスレーザー蒸着; Pulse Laser Deposition)法、熱蒸着法などの方法が好ましく用いられる。

[0025] 上記配向金属基板1、たとえば、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 010 \rangle$ 軸が基板の長さ方向に、2軸配向している配向Ni基板上に、中間層2として $\text{CeO}_2$ 層をエピタキシャル成長させると、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 011 \rangle$ 軸が基板の長さ方向に配向した $\text{CeO}_2$ 薄膜が形成され、2軸配向性の高い $\text{CeO}_2$ 層が得られる。

[0026] 図1Dにおいて、上記中間層2の上に形成される超電導層3としては、特に制限はないが、 $\text{RE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ などが好ましく用いられる。超電導層の形成方法としては、本発明の目的に反さない限り特に制限はなく、PLD法、MOD(有機金属成膜; Metal Organic Deposition)法、MOCVD(有機金属気相成長; Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法などの方法が好ましく用いられる。



- [0027] 上記中間層2、たとえば、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 011 \rangle$ 軸が基板の長さ方向に、2軸配向している $\text{CeO}_2$ 層上に、超電導層3として $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 層をエピタキシャル成長させると、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 010 \rangle$ 軸が基板の長さ方向に配向した $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 層が形成され、2軸配向性の高い $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 層が得られる。
- [0028] さらに、超電導層3を保護するため、必要に応じて、超電導層3の上に保護層を形成することもできる。保護層としては、電導性の高いものであれば特に制限はないが、Ag、Au、Pt、Alまたはこれらの合金などが好ましく用いられる。保護層の形成方法としては、特に制限はないが、スパッタ法、EBD法、PLD法、熱蒸着法、MOD法、MOCVD法、めっき法などの方法が好ましく用いられる。
- [0029] 本発明にかかる超電導線材の製造方法において、基板上への超電導層または中間層の形成前に、鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも1つの方法を用いて、図1Aおよび図1Bに示すような平坦化处理11がされた配向金属基板1を用いることができる。上記の方法により、表面層1aの2軸配向性を維持したまま平坦化处理11された配向金属基板1が得られる。
- [0030] ここで、鏡面ロール法とは、ロール表面が鏡面加工された圧延ロールを用いて配向金属基板を圧延加工することにより、ロール表面の鏡面を配向金属基板の表面に転写して配向金属基板表面を平坦化する方法をいう。
- [0031] メカノケミカル法とは、たとえば、図2を参照して、侵食性のある酸性または塩基性の液体中に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの研磨粒子を分散させた研磨スラリー29を研磨スラリー供給装置28から供給しながら、押さえ具21を用いて研磨シート27に配向金属基板1を押さえつけることによって、機械的かつ化学的な研磨により配向金属基板の表面を平坦化する方法をいう。ここで、研磨シート27が配置されている研磨シート台24を回転軸23により回転させることにより、研磨シート27が回転する。また、研磨シート供給ロール25および研磨シート巻取りロール26が回転することにより、新しい研磨シート面が供給される。
- [0032] 電解研磨法とは、たとえば、図3を参照して、濃リン酸または濃硫酸などの電解液36中に、配向金属基板1を陽極として浸漬し、電解液36に配置された陰極35との間

に直流電流を流して、電気化学的に配向金属基板1の表面を研磨する方法をいう。  
ここで、配向金属基板1は、基板供給ロール31、基板浸漬ロール32および基板巻取りロール33によって、連続的に電解研磨され巻き取られる。

[0033] 化学研磨法とは、たとえば、リン酸、硝酸、フッ酸-硝酸( $\text{HF}-\text{HNO}_3$ )混合溶液、フッ酸-過酸化水素水( $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$ )混合溶液、シュウ酸-過酸化水素水( $(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}_2$ )混合溶液などの化学研磨液に、配向金属基板を浸漬することにより、化学反応により配向金属基板の表面を研磨する方法をいう。

[0034] 本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する工程前に、上記配向金属基板を還元雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含めることができる。上記還元雰囲気下における熱処理は、配向金属基板の表面層の上に形成される酸化層を除去して2軸配向性を有する表面層を露出させることを目的の1つとする。また、平坦化处理によって配向金属基板の表面層の2軸配向性が低下しても、上記還元雰囲気下における熱処理により、表面層の2軸配向性を回復することが可能である。

[0035] ここで、平坦化された配向金属基板を還元雰囲気下で熱処理するとは、平坦化处理によって生じた表面層の2軸配向性の低下を回復するのに十分な還元雰囲気下で熱処理することをいい、たとえば、 $\text{H}_2$ ガスなどの還元性ガスの存在下を意味する。熱処理雰囲気ガス中の $\text{H}_2$ ガスのモル%は大きいほど還元性が高くなるので好ましく、たとえば、還元性ガスとして $\text{H}_2$ ガスとArガスとを併用する場合は、 $\text{H}_2$ ガスは1モル%以上が好ましく、より好ましくは3モル%以上である。

[0036] 本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する工程前に、配向金属基板を真空雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含めることができる。上記真空雰囲気下における熱処理は、配向金属基板の表面層の上に形成される酸化層を除去して2軸配向性を有する表面層を露出させることを目的の1つとする。また、平坦化处理によって配向金属基板の表面層の2軸配向性が低下しても、上記真空雰囲気下における熱処理により、表面層の2軸配向性を回復することが可能である。

- 。
- [0037] ここで、平坦化された配向金属基板を真空雰囲気下で熱処理するとは、平坦化処理によって生じた表面層の2軸配向性の低下を回復するのに十分な真空雰囲気下で熱処理することをいい、たとえば、真空度が $1.33 \times 10^{-2}$  Pa以下の真空雰囲気下で熱処理することをいう。
- [0038] 上記配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下での熱処理の温度は、配向金属基板の融点未満であれば特に制限はないが、500℃～800℃であることが好ましい。熱処理温度が500℃未満であると配向金属基板における表面層の2軸配向性の回復が不十分となり、800℃を超えると配向金属基板全体の2軸配向性を低下させる場合がある。上記観点から、熱処理温度は、600℃～700℃がより好ましい。
- [0039] 上記配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下での熱処理の時間は、特に制限はないが、2分間以上であることが好ましい。熱処理時間が2分間未満であると配向金属基板における表面層の2軸配向性の回復が不十分となる。
- [0040] また、上記配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下での熱処理は、特に制限はないが、配向金属基板基板上に超電導層または中間層を形成する直前に行なうのが、熱処理後の配向金属基板における表面層の2軸配向性の再低下を防止する観点から好ましい。また、熱処理は、1回に限られず、2回以上行なうこともできる。熱処理を2回以上行なうことにより、配向金属基板における表面層の2軸配向性の回復を高めることができる。また、熱処理を2回以上行なう場合は、還元雰囲気下での熱処理および真空雰囲気下での熱処理を併用することもできる。
- [0041] たとえば、配向金属基板を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する工程前の、事前および直前に2回の配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下における熱処理を行なう場合は、事前熱処理は、500℃～800℃の雰囲気温度で2分間以上行なうのが好ましい。さらに好ましくは5分間以上、最も好ましくは10分間以上である。また、直前熱処理は、500℃～800℃の雰囲気温度で2分間以上行なうのが好ましい。さらに好ましくは3分間以上、最も好ましくは7分間以上である。
- [0042] 以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

## [0043] (実施例1)

長さ40cm×幅10mm×厚さ100 $\mu$ mのNi-Fe合金(組成: Ni50モル%、Fe50モル%)の2軸配向金属基板(<100>軸が基板面に垂直な方向に、<010>軸が基板の長さ方向に2軸配向したもの。表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角は9°、表面粗さ $R_{p-v}$ は513nm、表面粗さ $R_a$ は62nm)について、1次の平坦化工程を省略し、図2を参照して、2次の平坦化工程として過酸化水素( $H_2O_2$ )を3質量%含有する水溶液に粒径72nmの研磨粒子を36体積%分散させた研磨スラリー29(pH 8.8)を供給しながら、押さえ具21を用いて配向金属基板1に15N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて研磨シート27を180rpmで回転させることにより3分間研磨を行い、さらに3次の平坦化工程として $H_2O_2$ を1.4質量%含有する水溶液に粒径12nmの研磨粒子を30体積%分散させた研磨スラリー29(pH10.1)を供給しながら、押さえ具21を用いて配向金属基板1に15N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて研磨シート27を180rpmで回転させることにより3分間研磨を行なった。

[0044] 上記平坦化処理後の配向金属基板の表面粗さ $R_{p-v}$ は143nm、表面粗さ $R_a$ は16nmであり、表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角は9°であった。ここで、表面粗さ $R_{p-v}$ および表面粗さ $R_a$ は、原子間力顕微鏡により測定し、結晶軸のずれ角は、X線極点図測定法により測定した。

[0045] また、上記平坦化処理前後における配向金属基板の表面層の(200)面配向性を、低角入射X線法を用いて評価した。評価基準は、平坦化処理後の低角入射X線回折測定図を平坦化処理前の低角入射X線回折測定図に対比して、(200)面からの回折ピークの相対強度がほぼ維持されているものを○、(200)面からの回折ピークが低下し、(111)面からの回折ピークが明確に発現しているものを△、(200)面からの回折ピークが消失し、(111)面からの回折ピークの相対強度が大きくなっているものを×とした。ここで、(200)面からの回折ピークの相対強度の大きいものほど2軸配向性が高いことを示す。本実施例においては、平坦化処理後における配向金属基板の表面層の(200)面配向性は○であった。

[0046] 次に、上記配向金属基板を、還元性ガスとして $H_2$ ガスとArガスとの混合ガス(組成:  $H_2$ ガス3モル%、Arガス97モル%)を用いて、圧力1.33Paの還元雰囲気下で、表

1に示す処理温度、処理時間で事前と直前の2回の熱処理を行なった。本実施例においては、上記熱処理後における配向金属基板の表面層の(200)面配向性は○であった。

[0047] 次に、上記2回目の熱処理の直後に、スパッタ法により、還元性ガスとして $H_2$ ガスとArガスとの混合ガス(組成: $H_2$ ガス3モル%、Arガス97モル%)を用いて、圧力1.33Paの還元雰囲気下、基板温度650℃で、上記配向金属基板上に中間層として $CeO_2$ 層を、0.1 $\mu m$ 形成した。この中間層の(200)面配向性を低角入射X線法により評価した。評価基準は、中間層の低角入射X線回折測定図において、(200)面からの回折ピークの相対強度が大きく、(111)面からの回折ピークがないものを○、(200)面からの回折ピークおよび(111)面からの回折ピークが明確に発現しているものを△、(200)面からの回折ピークがなく、(111)面からの回折ピークの相対強度が大きいものを×とした。本実施例においては、中間層の(200)面配向性は○であった。

[0048] さらに、PLD法により、レーザ周波数が150Hz、レーザエネルギーが0.65J、 $O_2$ ガス圧が13.3Pa、基板および中間層の温度が750℃の条件下で、上記中間層上に超電導層として $HoBaCuO_{7-\delta}$ 層を、0.5 $\mu m$ 形成して、超電導線材を得た。得られた超電導線材について、雰囲気温度77K、外部磁束密度0T下における臨界電流密度は、0.1MA/cm<sup>2</sup>であった。結果を表1にまとめる。

[0049] (比較例1)

配向金属基板の平坦化処理を行なわなかった他は、実施例1と同様に、還元雰囲気下における2回の熱処理、中間層および超電導層の形成を行なった。結果を表1にまとめる。

[0050] (比較例2)

配向金属基板の1次の平坦化工程として、配向金属基板1に7N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて#2000のペーパー(たとえば粒径1 $\mu m$ 〜10 $\mu m$ の砥粒を有するペーパー)を180rpmで回転させることにより3分間研磨を行った後、実施例1と同様に、2次および3次の平坦化処理、還元雰囲気下における2回の熱処理、中間層および超電導層の形成を行なった。結果を表1にまとめる。なお、平坦化処理後の配向金属基板における表面層の結晶軸のずれ角は測定限界である25°を超え、ずれ角の測定ができな

かった。

[0051] (実施例2)

配向金属基板の2次の平坦化工程において、処理時間を3分間から9分間とした他は、実施例1と同様に、2次および3次の平坦化处理、還元雰囲気下における2回の熱処理、中間層および超電導層の形成を行なった。結果を表1にまとめる。

[0052] [表1]

			比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2
基板平坦化方法			平坦化处理せず	機械＋メカノケミカル	メカノケミカル	メカノケミカル
平坦化処理	1 次		—	#2000 ペーパー×3 分	—	—
	2 次		—	pH8. 8、72nm×3 分	pH8. 8、72nm×3 分	pH8. 8、72nm×9 分
	3 次		—	pH10. 1、12nm×3 分	pH10. 1、12nm×3 分	pH10. 1、12nm×3 分
R <sub>p-v</sub> (nm)			513	40	143	130
Ra (nm)			62	5. 8	16	5. 4
表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角(°)			9	(測定不能) 25<	9	9
表面層の(200)面配向性			○	×	○	○
還元熱処理条件	事前	直前	500℃×5 分	500℃×5 分	500℃×5 分	500℃×5 分
			650℃×3 分	650℃×3 分	650℃×3 分	650℃×3 分
	表面層の(200)面配向性		○	×	○	○
中間層 (CeO <sub>2</sub> ) (200)面配向性			△ (200)+(111)	×	○	○
臨界電流密度 [77K、0T] (MA/cm <sup>2</sup> )			0	0	0. 1	0. 5

[0053] (実施例3ー実施例6)

図2を参照して、1次の平坦化工程として硝酸アルミニウム(Al(NO)<sub>3</sub>)を4質量%含

有する水溶液に粒径850nmの研磨粒子を18体積％分散させた研磨スラリー29(pH3.4)を供給しながら、押さえ具21を用いて配向金属基板1に15N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて研磨シート27を180rpmで回転させることにより、表2に示すように3分間または6分間研磨した。次に、2次および3次の平坦化工程を、実施例2と同様に行なった。さらに、表2に示す条件で還元雰囲気下における2回の熱処理を行ない、中間層および超電導層の形成を実施例1と同様に行なった。結果を表2にまとめる。

[0054] [表2]

			実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
基板平坦化方法			メカノケミカル	メカノケミカル	メカノケミカル	メカノケミカル
平坦化処理	1 次		pH3. 4、850nm × 3 分	pH3. 4、850nm × 3 分	pH3. 4、850nm × 6 分	pH3. 4、850nm × 6 分
	2 次		pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分
	3 次		pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分
R <sub>p-v</sub> (nm)			57	57	34	34
Ra (nm)			4. 5	4. 5	3. 9	3. 9
表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角(°)			10. 5	10. 5	11	11
表面層の(200)面配向性			△	△	△	△
還元熱処理	条件	事前	500℃×5 分	500℃×5 分	500℃×5 分	500 ℃ × 10 分
		直前	650℃×3 分	650℃×7 分	650℃×7 分	650℃×7 分
	表面層の(200)面配向性		△	○	△	○
中間層(CeO <sub>2</sub> )(200)面配向性			△ (200)+(111)	○	△ (200)+(111)	○
臨界電流密度 [77K、0T] (MA/cm <sup>2</sup> )			0. 5	1. 0	0. 8	2. 0

[0055] (実施例7, 実施例8)

基板の1次から3次までの平坦化処理を実施例5と同様に行なった後、真空度が $1.33 \times 10^{-2}$  Pa以下の真空雰囲気下において表3に示す条件で2回の熱処理を行ない、中間層および超電導層の形成を実施例1と同様に行なった。結果を表3にまとめる。

[0056] [表3]

			実施例 7	実施例 8
基板平坦化方法			メカノケミカル	メカノケミカル
平坦化処理	1 次		pH3. 4、850nm × 6 分	pH3. 4、850nm × 6 分
	2 次		pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分
	3 次		pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分
R <sub>p-v</sub> (nm)			34	34
Ra (nm)			3. 9	3. 9
表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角(°)			11	11
表面層の(200)面配向性			△	△
真空熱処理	条件	事前	500 °C × 10 分	500 °C × 10 分
		直前	650°C × 7 分	650 °C × 10 分
	表面層の(200)面配向性		△	○
中間層(CeO <sub>2</sub> )(200)面配向性			△ (200)+(111)	○
臨界電流密度 [77K、0T] (MA/cm <sup>2</sup> )			0. 7	1. 5



- [0057] 比較例1においては、配向金属基板の表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角は $9^\circ$ であり(200)面配向性も高いが、表面粗さ $R_{p-v}$ が $150\text{nm}$ より大きいいため、中間層の(200)面配向性が低下し、臨界電流密度も $0\text{MA}/\text{cm}^2$ となった。また、比較例2においては、配向金属基板の表面粗さ $R_{p-v}$ は $150\text{nm}$ よりも小さいが、表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^\circ$ を超え、(200)面配向性がないため、中間層の(200)面配向性がなく、臨界電流密度も $0\text{MA}/\text{cm}^2$ となった。また、平坦化处理の際に、表面層の表面層の(200)面配向性が全く失われてしまうと、還元雰囲気下で熱処理を行なっても、表面層の配向性を回復させることはできなかった。
- [0058] これに対して、実施例1および実施例2においては、いずれも配向金属基板の表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^\circ$ 以下であり、表面層の(200)面配向性が高く、かつ、表面粗さ $R_{p-v}$ が $150\text{nm}$ 以下であるため、(200)面配向性の高く2軸配向性の高い中間層が形成され、2軸配向性の高い超電導層が形成されるため、それぞれの臨界電流密度が $0.1\text{MA}/\text{cm}^2$ 、 $0.5\text{MA}/\text{cm}^2$ の超電導線材が得られた。
- [0059] また、実施例3～実施例6に示すように、配向金属基板の平坦化处理によって、表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $10.5^\circ \sim 11^\circ$ となり、表面層の(200)面配向性が低下しても、(200)面配向性が完全に失われない限り、還元雰囲気下で配向金属基板を熱処理することによって、表面層の(200)面配向性が向上し、(200)面配向性が高く2軸配向性の高い中間層が形成され、2軸配向性の高い超電導層が形成されるため、臨界電流密度が $0.5\text{MA}/\text{cm}^2 \sim 2.0\text{MA}/\text{cm}^2$ の超電導線材が得られた。
- [0060] また、実施例7および実施例8に示すように、配向金属基板の平坦化处理によって、結晶軸のずれ角が $11^\circ$ となり、表面層の(200)面配向性が低下しても、(200)面配向性が完全に失われない限り、真空雰囲気下で配向金属基板を熱処理することによっても、表面層の(200)面配向性が向上し、(200)面配向性が高く2軸配向性の高い中間層が形成され、2軸配向性の高い超電導層が形成されるため、臨界電流密度が $0.7\text{MA}/\text{cm}^2 \sim 1.5\text{MA}/\text{cm}^2$ の超電導線材が得られた。
- [0061] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的な

ものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

#### 産業上の利用可能性

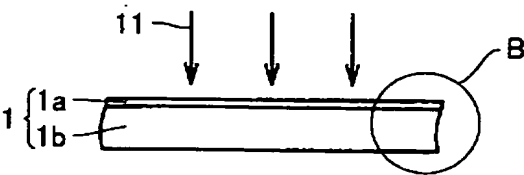
- [0062] 上記のように、本発明は、配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成する超電導線材およびその製造方法に広く利用でき、2軸配向性の高い超電導層が形成されることにより、臨界電流密度が高く超電導性能の高い超電導線材を得ることができる。

## 請求の範囲

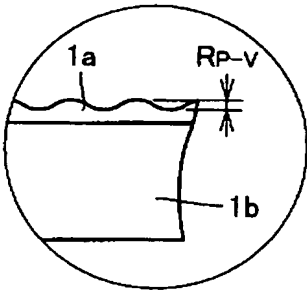
- [1] 金属基板上に超電導層(3)が形成されている超電導線材であって、  
前記金属基板は、配向金属基板(1)であり、その表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化されている超電導線材。
- [2] 前記配向金属基板(1)上に中間層(2)が形成され、前記中間層(2)上に超電導層(3)が形成されている請求項1に記載の超電導線材。
- [3] 配向金属基板(1)を、その表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸の配向軸からのずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、その表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下となるように平坦化する工程と、平坦化された前記配向金属基板上に超電導層(3)を形成する工程とを含む超電導線材の製造方法。
- [4] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された前記配向金属基板(1)上に前記超電導層(3)を形成する工程前に、前記配向金属基板(1)を還元雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項3に記載の超電導線材の製造方法。
- [5] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された前記配向金属基板(1)上に前記超電導層(3)を形成する工程前に、前記配向金属基板(1)を真空雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項3に記載の超電導線材の製造方法。
- [6] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程を、鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも1つの方法を用いて行なう請求項3に記載の超電導線材の製造方法。
- [7] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された前記配向金属基板(1)上に前記超電導層(3)を形成する工程前に、前記配向金属基板(1)を還元雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項6に記載の超電導線材の製造方法。
- [8] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された前記配向金属基板(1)上に前記超電導層(3)を形成する工程前に、前記配向金属基板(1)を真空雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項6に記載の超電導線材の製造方法。
- [9] 前記配向金属基板(1)上に中間層(2)を形成する工程と、前記中間層(2)上に前記超電導層(3)を形成する工程を含む請求項3に記載の超電導線材の製造方法。

- [10] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板(1)上に中間層(2)を形成する工程前に、配向金属基板(1)を還元雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項9に記載の超電導線材の製造方法。
- [11] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板(1)上に中間層(2)を形成する工程前に、配向金属基板(1)を真空雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項9に記載の超電導線材の製造方法。
- [12] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程を、鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも1つの方法を用いて行なう請求項9に記載の超電導線材の製造方法。
- [13] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板(1)上に中間層(2)を形成する工程前に、配向金属基板(1)を還元雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項12に記載の超電導線材の製造方法。
- [14] 前記配向金属基板(1)を平坦化する工程後、平坦化された配向金属基板(1)上に中間層(2)を形成する工程前に、配向金属基板(1)を真空雰囲気下で1回以上熱処理する工程を含む請求項12に記載の超電導線材の製造方法。

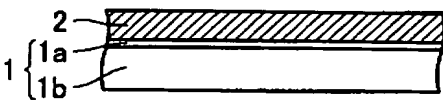
[図1A]



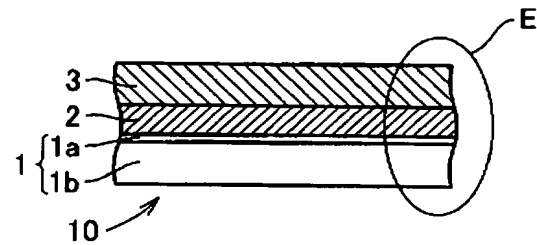
[図1B]



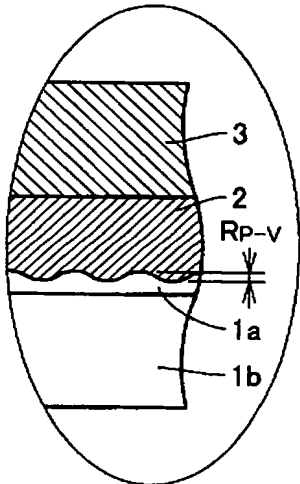
[図1C]



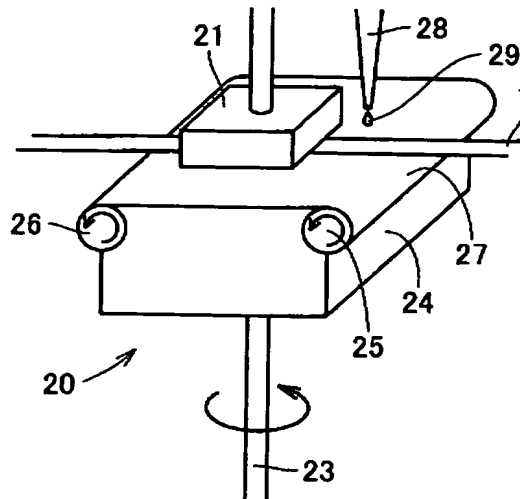
[図1D]



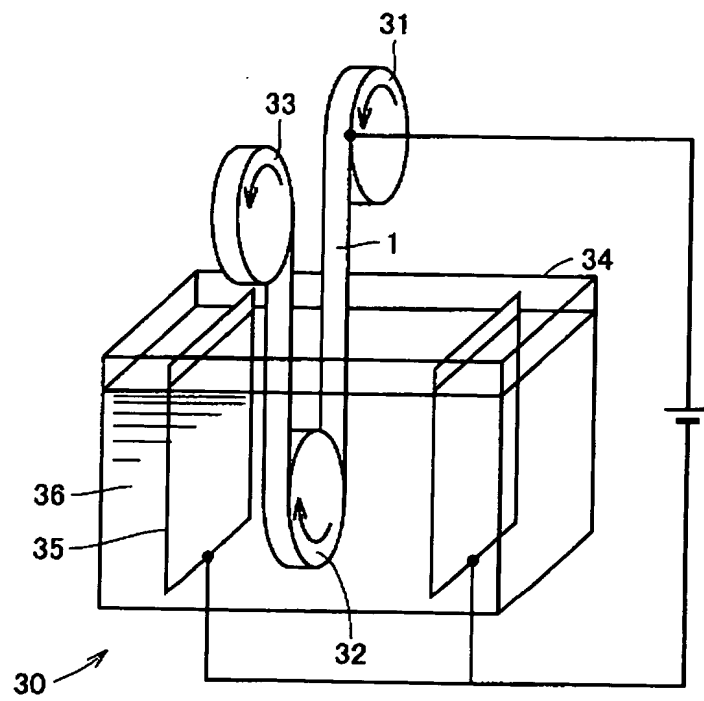
[図1E]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009951

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B12/06, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B12/00-16, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-248304 A (Mitsubishi Metal Corp.), 04 October, 1990 (04.10.90), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 07-105750 A (Engineering Research Association for Super conductive Generation Equipment and Materials), 21 April, 1995 (21.04.95), Full text (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October, 2004 (27.10.04)

Date of mailing of the international search report

16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009951

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-207415 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 February, 1989 (04.02.89), Full text & EP 385132 A1 & EP 528332 A1 & US 5143898 A	1-14
Y	JP 06-068726 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 11 March, 1994 (11.03.94), Full text (Family: none)	1-14
Y	JP 03-093110 A (Engineering Research Association for Super conductive Generation Equipment and Materials), 18 April, 1991 (18.04.91), Full text (Family: none)	1-14



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B12/06, H01B13/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B12/00-16, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 02-248304 A (三菱金属株式会社), 1990. 1 0. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 07-105750 A (超電導発電関連機器・材料技術研究 組合), 1995. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 02-207415 A (住友電気工業株式会社), 199 0. 08. 17, 全文 & EP 385132 A1 & EP 528332 A1 & US 5143898 A	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 06-068726 A (住友電気工業株式会社), 1994. 03. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-14
Y	J P 03-093110 A (超電導発電関連機器・材料技術研究組合), 1991. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-14